

【口頭発表】

XANES による銅と絶縁油の反応解析

BL16B2

三菱電機株式会社 先端技術総合研究所 上原 康

社会インフラの基本となる電力供給の安定化を果たす上で、系統変電機器に要求される信頼性は極めて高い。一方、海外に設置された大型変圧器において、高温環境下でコイル材の銅と絶縁油中の硫黄成分が反応、コイルを取り巻く絶縁紙の上に析出し絶縁劣化を引き起こす「硫化銅問題」が、劣化要因として問題視されている。不具合を引き起こす主物質が絶縁油中の硫黄化合物(DBDS)であることが分かってきたが、析出物の結合状態を含め、反応過程は不明な点が多い。それは、元々の反応生成物が少なく、また固液反応であることから一般的な表面分析手段が使えないことが挙げられる。これに対して、XANES は試料形態を問わず、また放射光を用いれば ppm レベルの微量評価も可能である。

我々は、実機中で劣化した絶縁紙の解析に転換電子収量 XAFS を適用し、Cu-K 吸収端 XANES から、紙上の析出物が半導電性である Cu_2S として存在することを、初めて実験的に明らかにした。また、モデル絶縁油を用いたビーカー実験試料の解析に多素子検出器を用いた蛍光 XAFS を適用し、右図に示したように、油に溶解出した数～数十 ppm の銅が、試験雰囲気や DBDS の有無によって、異なった結合状態で存在することを明らかにした。

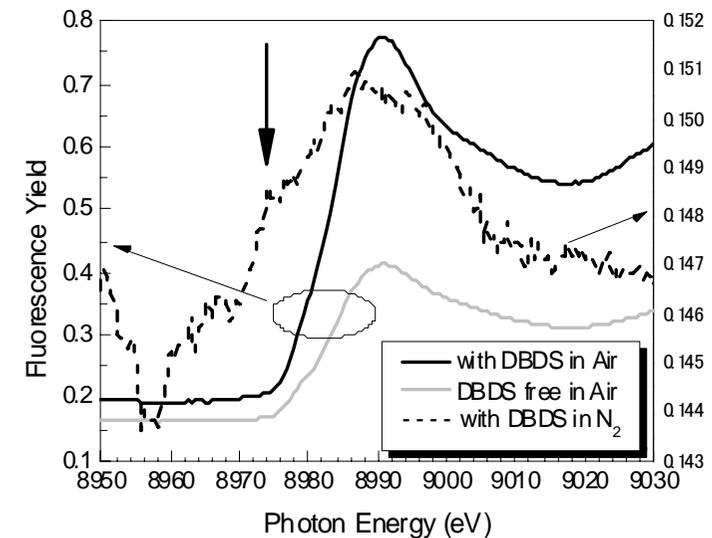


図 絶縁油に溶出した銅の X 線吸収スペクトル

XANESによる 銅と絶縁油の反応解析

XANES study on corrosion of copper in oil

2010年 11月 5日

三菱電機(株) 先端技術総合研究所
上原 康

大型変圧器における「硫化銅問題」:

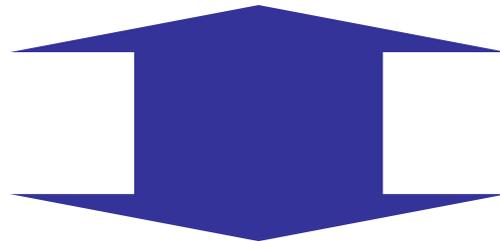
高温環境下で、コイル材の銅と絶縁油中の硫黄成分が反応、コイルを取り巻く絶縁紙の上に反応生成物が析出し、**絶縁劣化**

特に海外に設置された変圧器の劣化要因

(海外設置は、日本製でも現地電力会社指定油を使用)



外鉄型油入変圧器



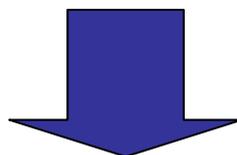
原因物質はほぼ解明 = 油中のDBDS (Di-Benzyl Di-Sulfide)

しかし、「析出物は本当に硫化銅か?」、「どのように油中に溶出するのか?」等、反応過程は不明な点が多い。

例: 絶縁紙のX線回折から、 Cu_2S の存在を主張 ← 紙繊維起因回折の誤認
絶縁紙のXPS評価 → 表面は酸化しており、硫黄の結合状態が不明

変圧器「硫化銅」問題の反応過程解明のために、析出物や油中における銅化合物の結合状態を明らかにする。

解析上の課題・・・「汚い」試料，微量，液中

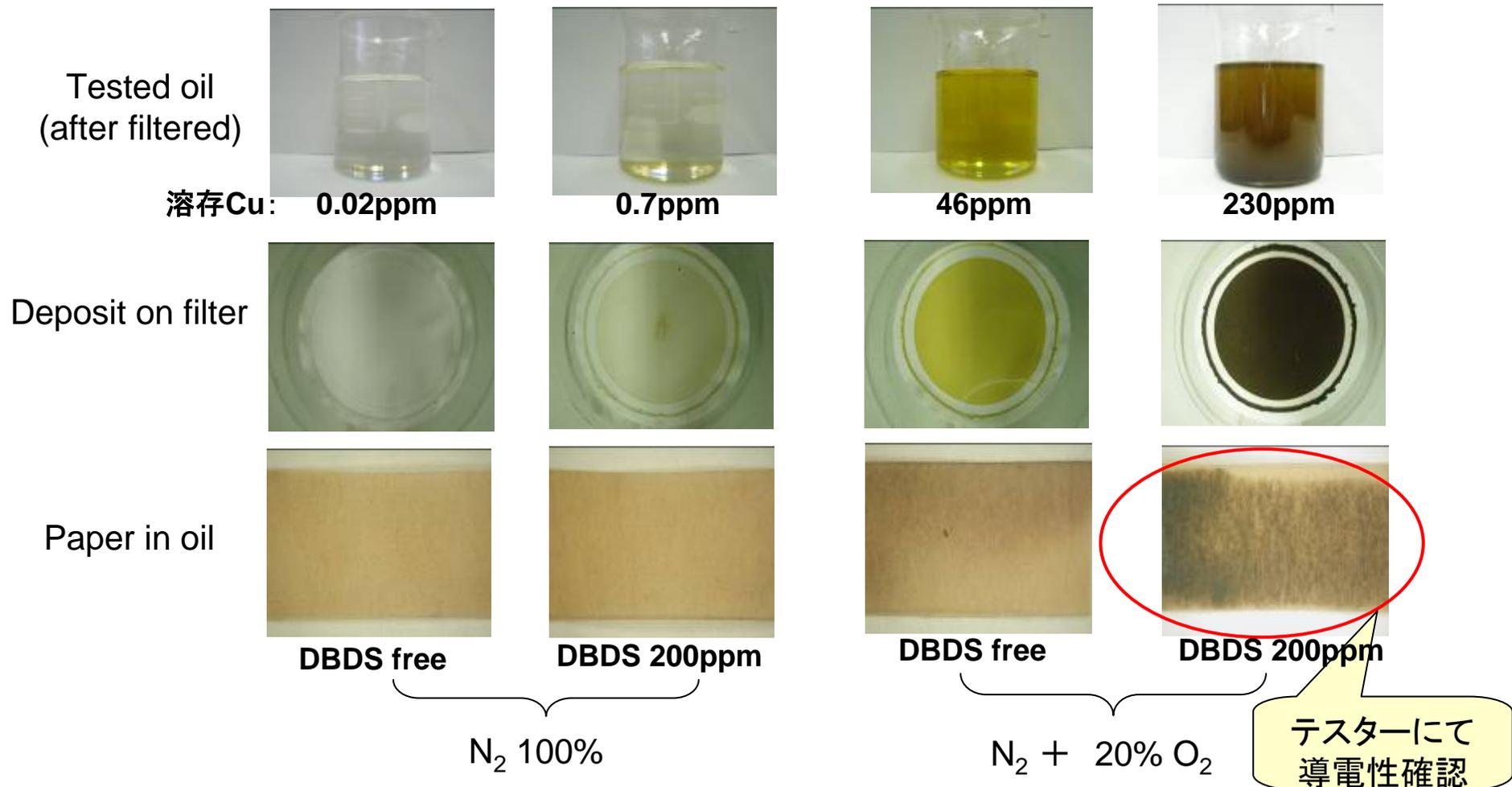


強力放射光を用いたX線吸収分光の適用検討

- ・検出感度として十分か？
- ・化合物形態が判別できるか？

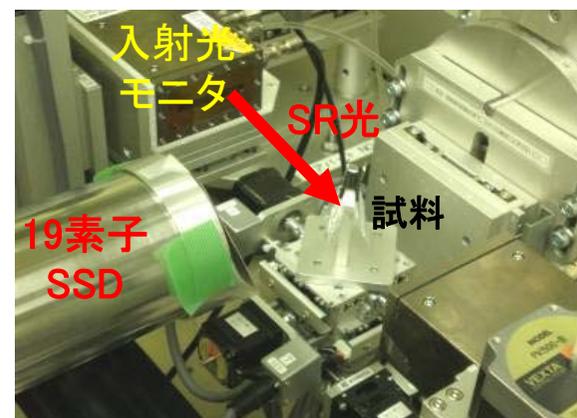
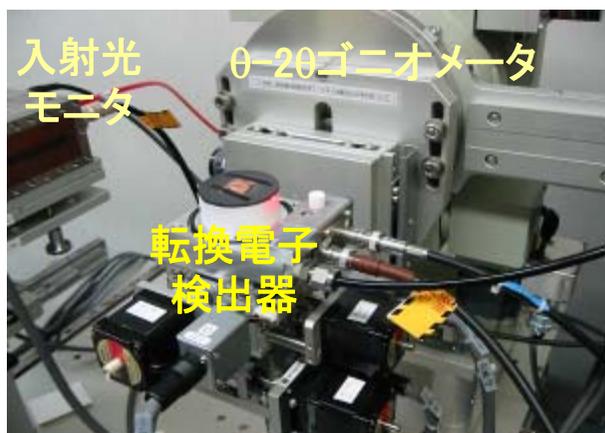
試料： アルキルベンゼン（+DBDS）／銅板／クラフト紙

- ・アルキルベンゼン（=代表的なモデル油）にDBDSを200ppm添加
- ・油に銅板とクラフト紙を接触しないように浸漬，120℃で144hr保存



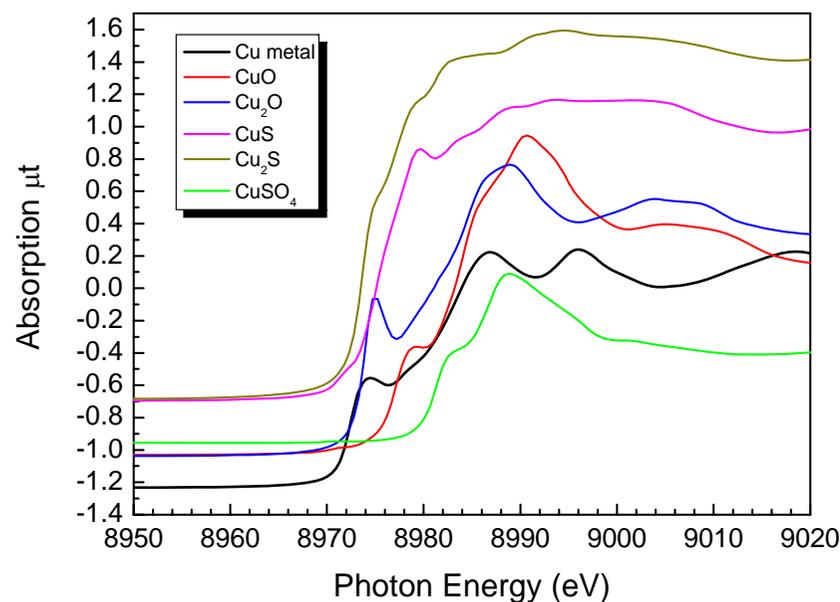
実験: @SPring-8 BL16B2 (Sunbeam-BM)

- ・SPring-8標準偏向電磁石ビームライン
- ・Si(111) 2結晶分光器により単色化
- ・Rh コートミラーにより高次光除去 ($\theta=5$ mrad) + 横集光
→ 試料位置でのビームサイズ: 3mm x 2mm
- ・測定: 転換電子収量法(クラフト紙, ろ紙), 入射角 $\sim 3^\circ$
19素子SSDによる蛍光法(油), 入射角 $\sim 45^\circ$
入射光モニタ: 17cm 電離箱 (N_2 100% flow)

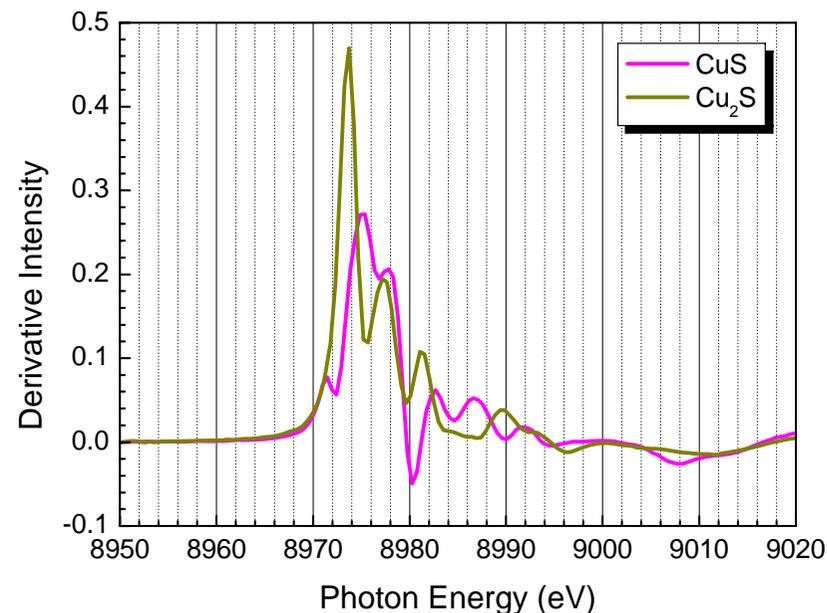


検出器直前に5 μ m厚Ni箔を挿入
→ 散乱線をカット

Cu-K XANES of standard materials



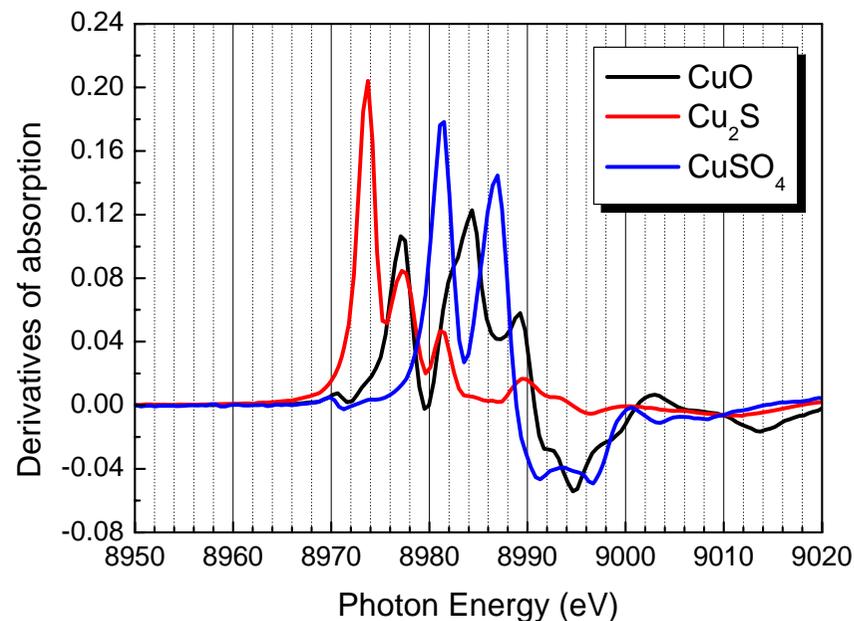
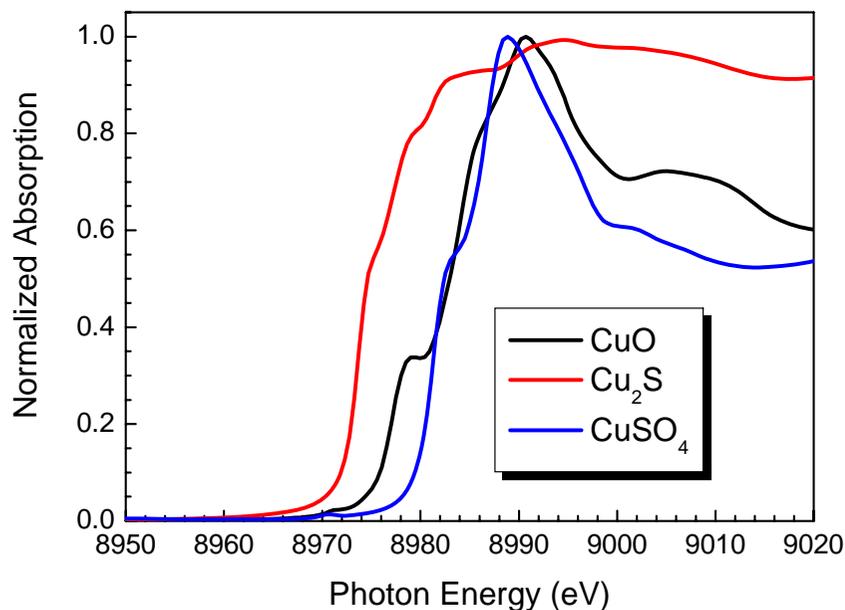
Raw spectra



Derivatives of Cu-K XANES for Cu₂S & CuS

これまでも多数の報告があるが、Cu-K XANESは中心となる銅原子の化合物形態に敏感で、指紋法的に未知化合物の化合形態推定に有効に機能する。Cu₂SとCuSは、生スペクトルの比較ではお互いの区別が難しいが、右図のようにスペクトルを微分すると区別は容易となる。

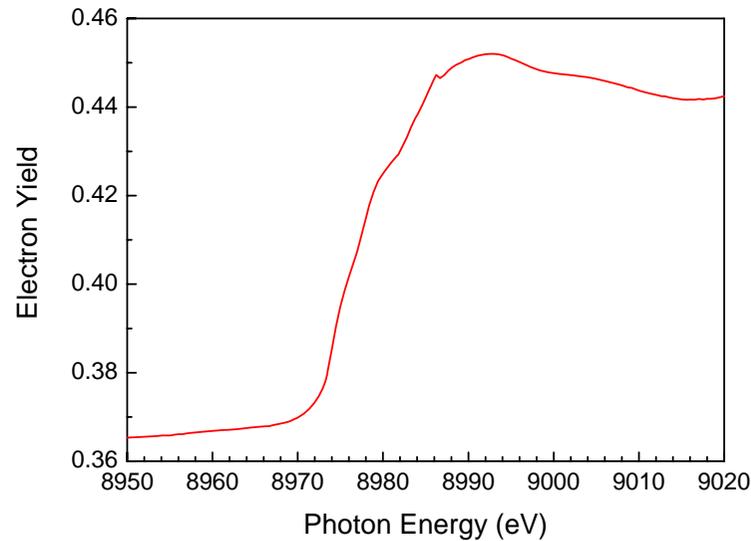
Cu-K XANES of standard materials 2



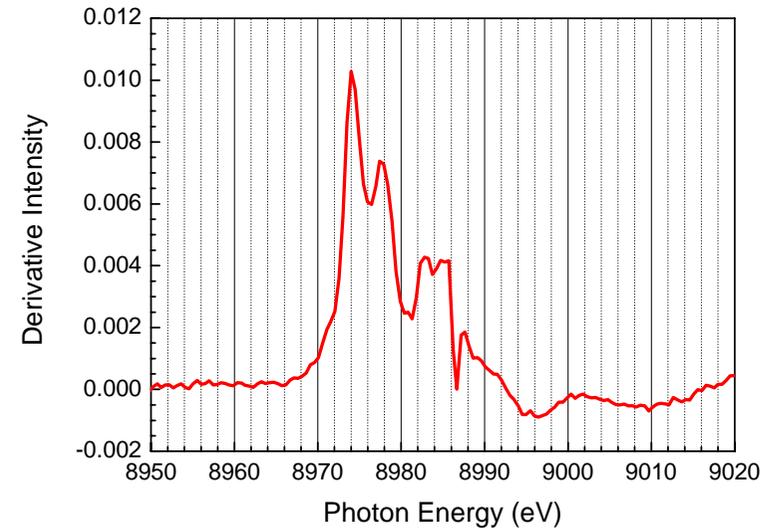
本研究で比較対照を行った標準試料スペクトル

- Cu₂S: Sが四面体配位
- CuO: Oが平面正方形4配位
- CuSO₄(五水和物): Oが立体6配位

Cu K-XANES of deposits on paper used in a damaged transformer



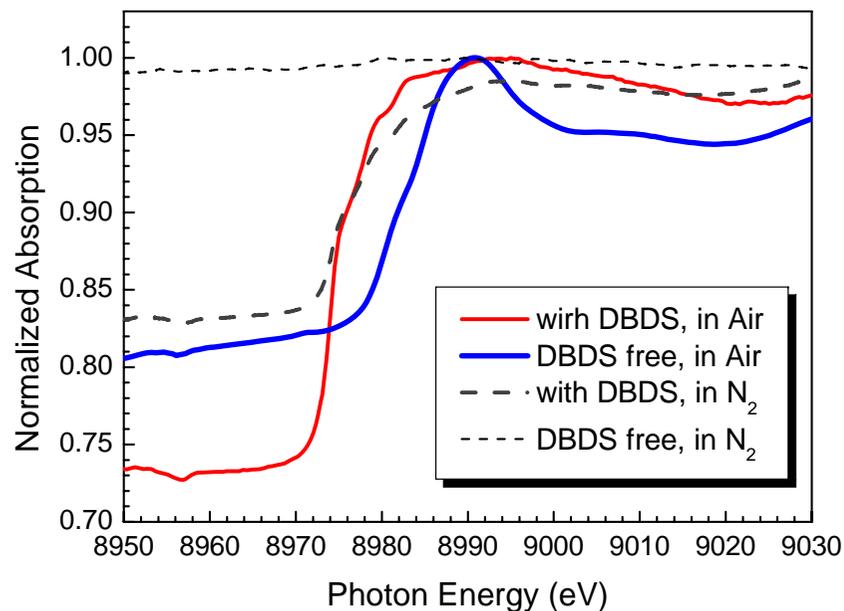
Raw spectrum



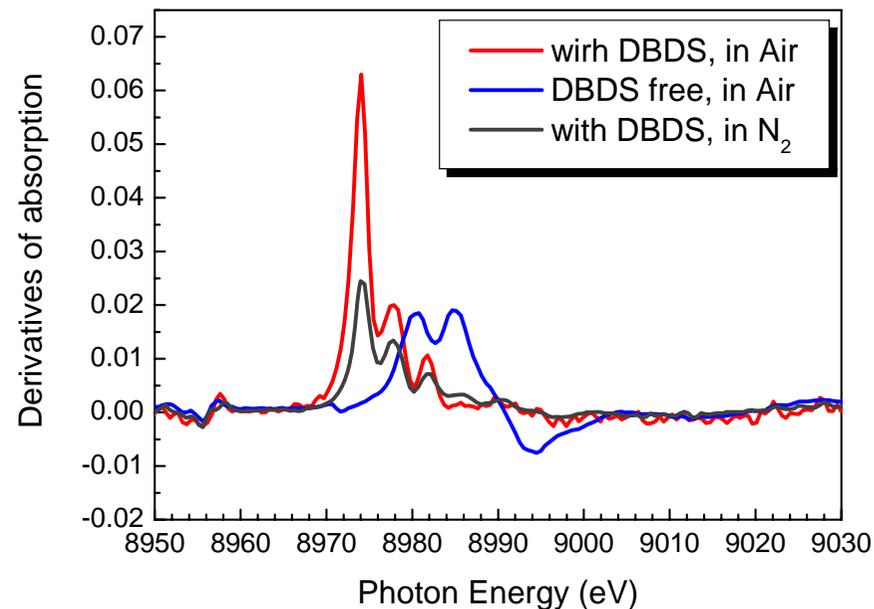
Derivatives of the spectrum

絶縁劣化した絶縁紙上析出物のCu-Kスペクトル微分形状は
Cu₂Sのそれとよく一致
「硫化銅」問題の生成物が真に第一硫化銅であることを実証

Cu K-XANES of filtered materials



Raw spectra



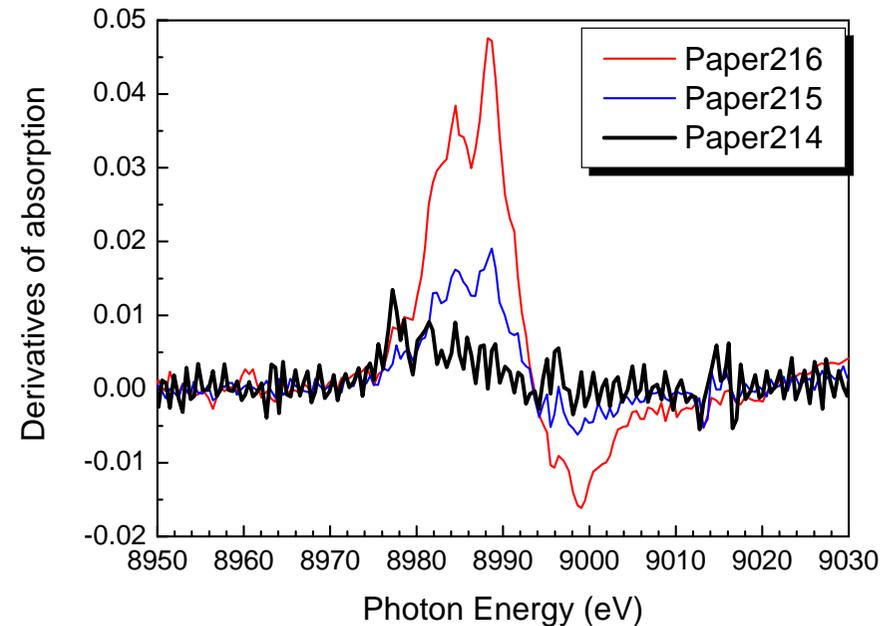
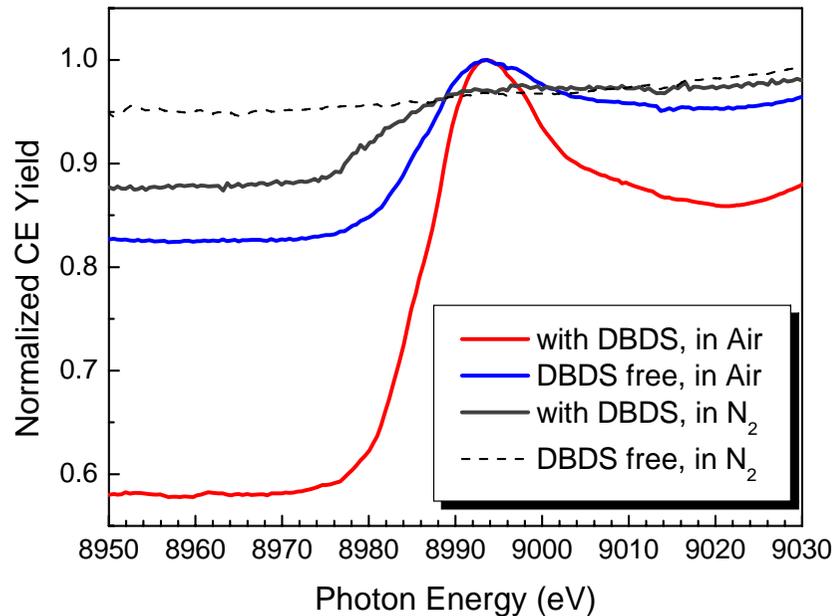
Derivatives of the spectra

- 1) DBDS共存下での油中沈殿物(フィルタ回収物)は, Cu_2S と同じ微分スペクトル
- 2) DBDSを含まない大気中試験品の油中沈殿物は, CuSO_4 に近い微分スペクトル
- 3) DBDSを含まない窒素中試験品からは, 有意のスペクトルが得られず

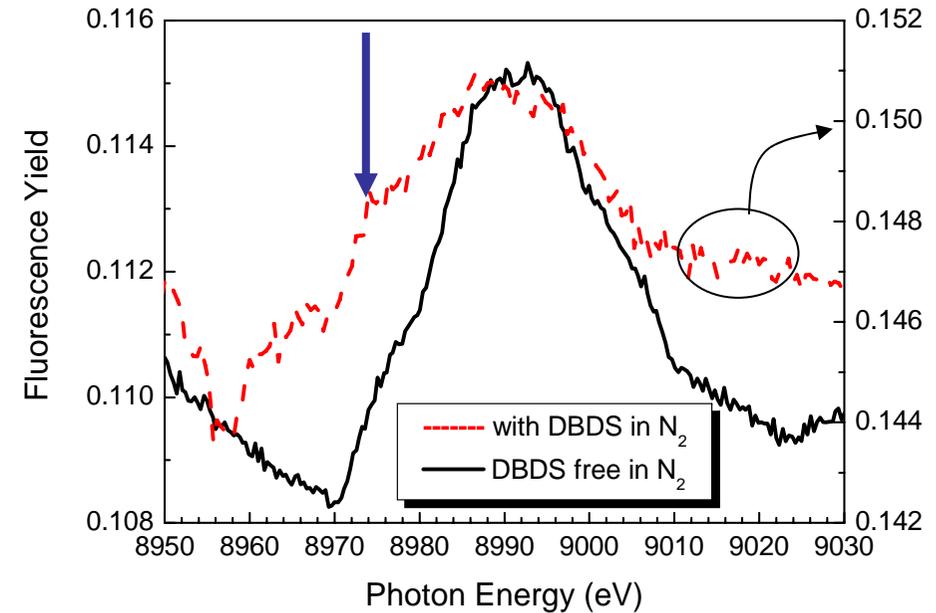
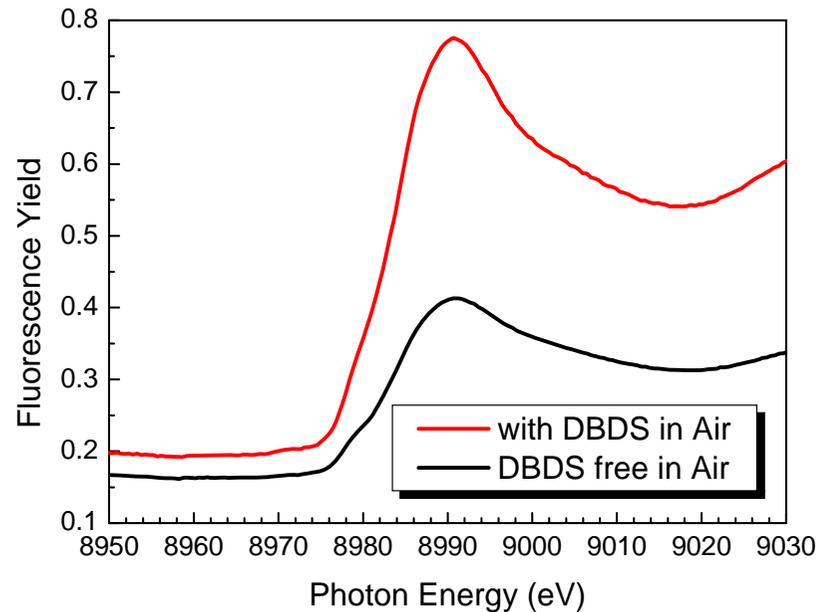
(3) 試料のICP定量でのCu定量値は, $6\mu\text{g} / 1950\text{mm}^2$ (フィルタ全体)

→ X線照射面積 (60mm^2)に対しては, 約 $0.2\mu\text{g}$: 検出下限に近い(?)

Cu K-XANES of deposits on paper



- 1) 大気中試験の紙付着物は、DBDS有無に関係なく、 CuSO_4 に近い微分スペクトル
- 2) DBDSを含む窒素中試験品の紙付着物は、 Cu_2S に近い微分スペクトル
- 3) DBDSを含まない窒素中試験品からは、有意のスペクトルが得られず



- 1) 大気中試験の油中溶解物は、DBDS有無に関係なくCuSO₄に近い微分スペクトル
- 2) DBDSを含まない窒素中試験品の油中溶解物も、CuSO₄に近い微分スペクトル
(含有量0.02ppmでも何とか吸収端ジャンプは得られた)
- 3) DBDSを含む窒素中試験品の油中溶解物スペクトルには、低エネルギー側に有意の吸収増大あり。(絶対強度が小さく、評価可能な微分スペクトルは得られず)

アルキルベンゼンを含む油は、高温大気中で酸化され脂肪酸が生成される(既知)
→ 大気下試験では、脂肪酸が関与した銅酸化物が多く生成されると考えられる。

しかし、大気下でも、DBDS有で、

- ・溶存銅、沈殿物、紙付着物共に絶対量が桁違いに増加
- ・少なくとも油中沈殿物は Cu_2S

また、窒素雰囲気下でも、DBDSの存在下では

- ・溶出絶対量は桁違いに増加
- ・沈殿物および紙付着物は Cu_2S 、油中溶解物もCu-S結合あり



銅の溶出自体にDBDSが関与していることは确实
(予想)ベンゼン環およびS-S結合が切れた状態でCuをアタック
→ Cu-S結合(4配位?)を形成して油中に溶出
但し、脂肪酸存在下では、溶出物は選択的に酸化される(?)

- ・油浸漬により絶縁劣化した絶縁紙析出物は Cu_2S であることをCu-XANESにて初めて実証した。
- ・高温の大気雰囲気下では、銅の油中への溶出および析出過程に対し、油の酸化生成物である脂肪酸が大きく関与する結果、溶存銅や析出物は酸化物が主体となる。
- ・窒素雰囲気下では、銅の溶出にDBDSが関与し、析出物は Cu_2S が主となる他、油中でもCu-S結合をもった形で溶存していると考えられる。

油試料の感度向上とXANESからの半定量的結合状態を通じ、
絶縁油中での「硫化銅」生成過程解明を進める